

Kalcium ion szolvátok és komplexek oldatkémiai vizsgálata

OTKA zárójelentés 2003-2005

T 043676

A kutatási program az oldatkémia tárgykörébe tartozó kutatásokat foglal magában. Az oldatkémia a szerkezeti kémiának az oldatok szerkezetére vonatkozó területe, amely magában foglalja a szerkezethez kapcsolódó különböző fizikai kémiai tulajdonságok vizsgálatát is. A kalcium ionok kiterjedt biológiai és környezeti szerepe, ugyanakkor számos és szerteágazó ipari alkalmazása miatt az egyik legsűrűbben tanulmányozott ion. Kutatási témánkban a kalcium oldatbeli viselkedését, szerkezetalakító hatását átfogóan, több kutatási módszer együttes alkalmazásával, a módszerek szinergiáját kihasználva vizsgáltuk. A kiválasztott oldószerek, az oldott kalciumvegyületek, a tanulmányozásnál használt koncentrációk a korábban leírtakhoz képest számos területen újak, nem publikáltak voltak. Úgyis, pl. a diffrakciós méréseket tömegspektrométeres mérésekkel még nem kombinálták korábban; a Carr parinello szimulációkat sem alkalmazták még erre a területre. Az EXAFS technika alkalmazása ilyen könnyű ionokra még erősen kísérleti stádiumban van, s terveink ellenére ez nem is sikerült még. A nagy koncentrációjú mérések újak, többnyire irodalmi előzmény nélkül valók, a komplexképződés szerkezeti vizsgálata kalcium mint központi atom esetén szintén újszerű, és a nagynyomású vizsgálatra még egyáltalán nem volt példa.

Ahol pedig már voltak irodalmi előzmények (pl. a vizes oldatok területén) az irodalomban található nagyszámú vizsgálat ellenére az adatok szórása, bizonytalansága igen nagy. Ez jórészt a kalcium ion tulajdonságaiban (méret, töltéseloszlás, reakcióképesség) gyökerezik. Itt a feladatunk autentikus, olykor perdöntő adatok szolgáltatása volt, egyes szerkezeti jelenségeknek a korábbiaknál mélyebre hatoló, szisztematikus vizsgálata.

Azt mondhatjuk tehát, hogy jelen kutatásunkban izgalmas, fontos kérdések felderítését céloztuk meg olyan területen, amelyen az eredmények nem voltak garantáltak és ez az alapkutatás egyik fontos jellemzője. A kapott eredmények igazolták a ráfordítást, s bár menet közben a kutatási program is változott (a tervezetthez képest és a menet közbeni forráselvonások mértékénél is kisebbben), az eredetileg kitűzött tervet sikerrel hajtottuk végre. Ennek megfelelően az elkészített,

rangos nemzetközi folyóiratokba beküldött és megjelent publikációnk száma és minősége is tükrözi az elvégzett munkát.

1. A kalciumion hidrátszférájának szerkezetvizsgálata (tömény vizes oldatokon). Szolvátszerekezet vizsgálata metanolban.

A szerződéssel összhangban és az ütemezésnek megfelelően elvégeztük a CaCl_2 vizes és metanolos oldatainak mérését röntgen- és neutrondiffrakcióval. A méréseket széles koncentráció tartományban végeztük. Vizes oldatok: 1mól/l, 2,5 mól/l, 4 mól/l, 6 mól/l, Metanolos oldatok: 1mól/l, 2mól/l (metanolos oldatoknál a telítési koncentráció 2mól/l.) Kalcium-víz és kalcium-metanol klasztereken *ab initio* sűrűség funkcionál számításokat végeztünk B3LYP és MP2 szinteken. Továbbá elvégeztük az 1 és 2 mólos metanolos CaCl_2 oldatok *molekuláris dinamikai szimulációját*.

Neutron diffrakciós méréseket végeztünk, LLB Saclay-ben, Franciaországban, 2.5 mólos kalcium klorid vizes illetve 1 és 2 mólos kalcium klorid metanolos oldatán.

A röntgendiffrakciós mérésből kapott szerkezeti függvény illesztésekor nyert paraméterek alapján a kalciumion első szférája maximum nyolc, második hidrátszférája 14 vízmolekulából áll. Metanolos oldatban a kalciumion szolvátburka oktaéderes szerkezetű, a második szféra 11 metanol molekulát tartalmaz. A kloridion koordinációs száma mindkét oldószer esetében hat. A koncentráció növekedésével a kalciumion koordinációs száma csökken. Töményebb oldatokban Ca-Cl kontaktionpárokat és oldószer-szeparált ionpárokat azonosítottunk. A kapott eredmények megbízhatóságát is tanulmányoztuk és arra a következtetésre jutottunk, hogy híg oldatban a röntgendiffrakciós (általában a diffrakciós) mérésekből csak pontatlanul lehet megállapítani a kalciumion koordinációs számát és valószínűleg ez is az oka az irodalomban található széthúzó információknak. Szerencsétlen véletlen, hogy a módszer bizonytalansága és a kalciumionban rejlő bizonytalanság egymásra tevődik.

Neutron diffrakciós mérésekből azt kaptuk, hogy a kalciumklorid vizes oldatában az víz intramolekuláris szerkezete nem változik, de a hidrogén-híd kötések száma jelentősen csökken (a H-H koordinációs szám 6-ról 2.5-re változik) a tiszta vízéhez, valamint a híg oldatokéhoz képest. A klorid ion körül hét hidrogén található. A metanolos oldat vizsgálatából hasonló következtetésre jutottunk, azaz az O-H koordinációs szám a metanolban 1-ről 0.91-re illetve 0.87-re csökken az 1 és a 2 mólos oldat esetén. A metanolos oldatok esetén sikerült meghatározni a Ca-O koordinációs számot, mely az 1 mólos oldat esetében 6.1 a 2 mólosnál pedig 5.5.

Azt tapasztaltuk, hogy mivel a neutron diffrakciós mérések esetén az oldatban esetlegesen jelenlevő ionpárok hozzájárulása a szórási képhez nagyon kicsi egyszerű H/D izotópcserével nem lehet az ionpárokat az oldatból kimutatni. Ahhoz, hogy ez sikerüljön, célszerű a kalciumionon vagy a klóron helyettesíteni, de ezek az izotópok nagyon drágák.

Molekuláris dinamikai szimulációval vizsgáltuk a kalcium-klorid 2.5 és 4 mólos vizes oldatát, a híg metanolos oldatát valamint az 1 és 2 mólos töménységű oldatokat.

Vizes oldatban a Ca—O koordinációs szám 6.5 illetve 6.2 a 2.5 és 4 mólos oldatok esetén, mindkét oldatban ionpárok találhatók.

6-311+G** bázison MP2 módszerrel végzett *ab initio* számítás segítségével új kalciumion-metanol effektív párpotenciált határoztunk meg. Ezt felhasználva klasszikus molekuláris dinamikai szimulációt hajtottunk végre kanonikus sokaságon. A kalciumion és az oxigénatomok távolsága a híg oldatban 2,40 Å-nek adódott, és az első solvátszférában hét metanol molekula helyezkedett el. A vizsgálatok bizonyították a második solvátszféra jelenlétét, valamint azt, hogy az itt található 7-8 metanol molekula közel fele hidrogénkötést alakít ki a az első szféra molekuláival. A tömény oldatokban kontakt és oldószer szeparált ionpárok találhatók. A Ca-O koordinációs szám a koncentráció növekedésével csökken.

A molekuláris dinamikai szimuláció és diffrakciós kísérletek eredményeit összehasonlítva arra a következtetésre jutottunk, hogy az egyezés jónak mondható.

Szisztematikus vizsgálatokat végzünk CaCl_2 , CaI és CaBr_2 oldatokon is, változó töménységben (1M és a telítettségi határ között). Ezzel a hidratáció és az (erőszakolt) ionpárképződés szerkezeti variációit lehetett kideríteni és egyben választ adni arra, hogy függenek-e a szerkezeti paraméterek az aniontól és a töménységtől, és ha igen, akkor hogyan és miért. Módszerek: röntgendiffrakció (minden oldatra), neutrondiffrakció (egyes koncentrációkra, D_2O oldószerben), *ab initio* számítások (hidrátklaszterekre) és molekuláris dinamika (1-2 kiválasztott oldatra).

Az ionpárok képződését illetően röntgendiffrakciós méréseket végeztünk CaI_2 vizes és metanolos oldatain. A mérések eredményei szerint a CaI_2 esetében az ionpárképződés erőteljesebb, mint a CaCl_2 oldatok esetében volt. A jodid ion koordinációs száma a kloridéhoz képest - a várakozásnak és az irodalmi információknak megfelelően - jelentősen nagyobb, vízben 8-9 körüli, metanolban is kb. 7-8. Habár kontakt ionpár képződése detektálható volt a legtöményebb oldatokban, a komplexképződés mégsem mondható nagyon erősnek. A ligandumot képező anionok a stabil hidrat- (szolvát)szférába lépnek be, de azt nagyrészt változatlanul hagyják. Nagypbb szerkezeti átrendszeződés sem tapasztalható szxon kívül, hogy aq szféra eredeti szimmetriája sérül.

2. EXAFS kísérletek.

Az EXAFS technikával az ionok közvetlen szomszédait tudjuk azonosítani. A várható eredmények lényegében azonosak a röntgendiffrakcióból származókkal (koordinációs számok, első szomszéd távolságok, szórási értékek). Az EXAFS előnye, hogy jóval kisebb koncentrációban is alkalmazható (0,1-0,01M és a nagy bulk tömeg szerkezete nem látszik a módszerrel, ezáltal az ion-oldószer közvetlen szomszédok jobban azonosíthatók. Megpróbálunk Ca-EXAFS illetve Br-EXAFS mérési lehetőségekhez jutni japán (High Energy Center, Tsukuba) illetve EU (Grenoble) együttműködésben. Mindkét helyen van hosszú idő óta együttműködő partnerünk és fogadókészség is volt. Mivel azonban a Kalciumra a módszer még nincs teljesen kidolgozva, a módszert technikai okokból le kellett állítani a kutatási projekt futása alatt, így ezek az eredmények hiányzanak.

3. Nem vizes oldatok

A víz, mint oldószer mellett metanolban, formamidban továbbá dimetilszulfidban végeznénk szerkezetvizsgálatokat. Feltételeken terveztük más alkoholokban és amidokban is a méréseket, ezt azonban az időközi forráselvonások miatt nem sikerült véghezvinni. A kérdések a vizes oldatoknál a solvatáció és hidratáció közötti különbségekre, illetve az ionpároképződésben (ha van ilyen) mutatkozó különbségekre irányul.

Oldatszerkezet vizsgálatokor hangsúlyt fektettünk a referencia-oldószer szerkezetének, valamint az anionok solvatációjának vizsgálatára is. Ezeket a kérdéseket gyakran elhanyagolják a kutatók, mint érdektelen témát, holott a teljes oldatszerkezet felderítése céljából szükségesek, továbbá igencsak lényeges és számottevő információt nyerhetünk velük a cation körüli szerkezetre is..

Az oldatok közül meghatároztuk a dimetilszulfid szerkezetét és a kutatási projekt előkészítése során a formamidét és a dimetilacetamidét is. A referenciaoldatok különböző mértékű szerkezetet mutattak, amelyek egy részében a dipoláris kölcsönhatás a domináns (dimetilszulfid) másutt pedig hidrogénkések vannak jelen és ezek egy teljes 3 dimenziós térhálót fejlesztenek ki. Ezek jelentősége a solvatképzésben van, ugyanis a solvátokban az ion-oldószer kölcsönhatásoknak vetélkedniük kell mind a dipoláris szerkezet, mind a hidrogénkötések szerkezetátalakító hatásával.

Elvégeztük az 1.1 mólos kalciumklorid dimetilszulfoxid oldat és az 1.943 mólos kalciumklorid formamid valamint az 1.794 mólos kalciumjodid formamid oldatok röntgendiffrakciós vizsgálatát. Mindhárom oldat telítési koncentrációhoz közeli töménységű, mindháromban kontakt és oldószer szeparált ionpárok jelenléte mutatható ki.

Ca-dmso és Ca-formamid rendszereken B3LYP/6-311+G** bázison *ab initio* számolásokat végeztünk, melyek eredményei szerint a kalcium szolvátszférájába a DMSO esetében az 5. és 6. a formamid esetében a 7. és 8. molekulának a beépülése nem valószínű, hogy megtörténik, mert beépülési energiájuk gyakorlatilag ugyanaz mint a negyedik DMSO illetve a hatodik formamid molekuláé. Ez az eredmény összhangban van a röntgendiffrakciós mérések eredményeivel, mely szerint a Ca-DMSO koordinációs szám 4.5 a Ca-formamid pedig hat.

Szimuláció: a Ca-dimetilszulfoxid és Ca-formamid potenciálok elkészítése megtörtént. A szimuláció folyamatban van, a kuttás lezárásakor még nem fejeződött be, így ezek eredményeit nem tudjuk csatolni.

Ca-formamid oldat neutrondiffrakciós mérése május 15-22. között történt meg, LLB laboratórium, Saclay, Franciaország.

4. Tömegspektrometriás mérések

A gázfázisú ionklaszterek illetve sóklaszterek azonosításához tömegspektrométeres módszert használtunk. A módszer nagyon új és ígéretes. Hasznosságát a gázfázisban jelenlevő klaszterek azonosítására és ezeknek a tömény oldatfázisú szerkezetekkel illetve az *ab initio* eredményekkel való összevetésére litiumhalogenid sókat tartalmazó oldatokon már bizonyítottuk. A módszert Wakisaka professzorral (Tsukuba, NIRE intézet, Japán) közös kutatásban szoktuk alkalmazni. Az eredményektől azt vártuk, hogy segítségükkel kizárhatjuk azokat a klasztereket, amelyek már a gázfázisban sem valósulhatnak meg, így a szerkezetek kiértékelése könnyebbé válik.

Elvégeztük a Ca-víz és Ca-DMSO oldatok tömegspektrometriás vizsgálatát. A Ca-víz rendszert az MTA KK tömegspektrometriás csoporttal közösen végeztük. Hármaskvadrupol tandem tömegspektrométerben egyszeresen és kétszeresen töltött kalcium-víz klasztereket állítottunk elő, majd vizsgáltuk a kétszeresen töltött klaszterek stabilitását. Azt találtuk, hogy $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ típusú klaszterekhez tartozó csúcs volta a legintenzívebb, következésként ezek a klaszterek fordultak elő a legnagyobb

arányban. A stabilitásvizsgálat azt eredményezte, hogy hatnál több vízmolekulát tartalmazó klaszterek fragmentációja sokkal gyorsabban megy végbe mint a 4-5-6 vízmolekulát tartalmazó klasztereké, tehát a 7-8-9 vízmolekulát tartalmazó klaszterek kevésbé stabilak. A kapott eredmények Na-víz rendszerrel összehasonlítva kerülnek közlésre.

A Ca-DMSO rendszer tömegspektrometriás vizsgálatát Tsukuba, NIRE intézet, Japánban Wakisaka professzorral közösen végeztük. Azt találtuk, hogy a $[\text{Ca}(\text{DMSO})_4]^{2+}$ klaszter csúcsa a legintenzívebb, $[\text{CaCl}(\text{DMSO})_n]^+$ $[\text{CaCl}(\text{CaCl}_2)(\text{DMSO})_n]^+$ típusú sóklasztereket is sikerült kimutatni. Az eredményeket ab initio számolásokkal együtt közöljük. A Ca-formamid rendszer tömegspektrometriás vizsgálata folyamatban van. Nehézségeink támadtak a kísérlet elvégzésénél, mert az electrospray rendszerben a formamid molekula oxidálódott.

5. Komplexképződés

A kalcium komplexképző hajlama közismerten gyenge, azonban erős komplexet alkotó ligandumokkal képes komplexet képezni. 2-3 modellvegyületet megvizsgálunk ebből a szempontból, röntgendiffrakcióval, vizes oldatban. A szóba jöhető vegyületeknek minél kevesebb atomot kell tartalmazniuk, pl. a koronaéterek közül a 1,7,10,16-tetraoxa-4,13 diazaciklooktadekán, a kriptandok közül a 4,7,13,16,21-pentaoxa-1,10-diazabiciklo [8.8.5] trikozánnal próbálkoztunk. Az eredmények igazolták a kalciumion igen gyenge komplexképző jellegét: mlrhető mennyiségű komplex nem keletkezett. Ez azért is fontos, mert ugyanezekkel a ligandumokkal más fémek (p. átmeneti fémek) képesek extenzív komplexek koialakítására.

6. Nyomás hatása a szerkezetre

A nyomás hatását kalciumion-tartalmú oldatokon még senki nem vizsgálta. Általában az a tapasztalat, hogy a hidratációt a nyomás kevésbé változtatja meg, lényeges hatást az oldószer főtömegére képes kifejteni. Mivel azonban a kalciumion solvátszférája az irodalmi adatok szerint elég gyenge és rosszul meghatározott, érdemes az állítást erre az esetre is ellenőrizni. Szintén érdekes lehet az ionpárképződés vizsgálata is. A nyomásfüggő szerkezeti méréseket az MTA KK új, erre alkalmassá tett röntgendiffrakciós berendezésével végezték el. A különböző töménységben felvett

Elvégeztük a metanol nagynyomású mérését 200, 1000, 2600 bar-on, még erre sem volt adat az irodalomban, nemhogy az oldatokra. Azt találtuk, hogy a nyomás növekedésével a hidrogénhíd kötések száma enyhén csökken, a nyomás növekedésével nő a C-O koordinációs szám, a szén és oxigén molekulák hosszú távú rendje nem változik jelentősen a normál nyomású metanolhoz képest. Ez eltér a víz szerkezetének változásától, ahol a nyomás hatására a szintén csökken a hidrogénhíd kötések száma, de a vízben a molekulák hosszú távú rendje jelentősen megváltozik. A nyomás hatására a vízben különböző méretű vízklaszterek képződnek, melyeket vízmolekulák vesznek körül jelentős sűrűségfluktuációt eredményezve. CaCl_2 tartalmú metanolos oldatok különböző töménységű oldatait nagy nyomáson mérve azt láttuk, hogy a nyomás gyakorlatilag nem fejt ki látható hatást a szerkezeti paraméterekre a Ca^{2+} közvetlen környezetére.

7. Összefoglalva

Méréseink és elméleti számításaink egybehangzóan igazolják, hogy a kalciumion körüli rövidtávú szerkezetre az anionnak és a vizsgált oldat koncentrációjának van szerepe. Habár jelentős mértékű komplexképződést nem sikerült igazolni, de ionpár képződést igen. Az ionpárok képződése a CaCl_2 esetében és vízben a legnagyobb, a sók koncentrációjával egyre nagyobb lesz. Habár a szolvátok szerkezete torzul a nagyobb töménységnél a nem vizes oldatokban, az ionpárképződés nem megy túl azon, hogy 1, esetleg két ligandum belép a szolvát szerkezetébe. Ez a jelenség ráadásul koncentrációfüggő is, de a nyomástól láthatóan nem függ, legalábbis a 2000bar alatti tartományban.

8. Az eredmények közzélése

A kutatásban az eredetileg tervezett kutatók vettek részt. Elért eredményeinket 8 elismert, a téma terület legkiválóbb nemzetközi folyóirataiba nyújtottuk be publikálásra. Ezek közül 2 közlemény már meg is jelent, 2 közlésre elfogadva, 4 bírálati fázisban. Jelentős aktivitást fejtettünk ki különböző szakmai fórumokon tartott előadásainkkal. A 3 év alatt 5 előadást tartottunk a témában, amelyből 3 nemzetközi konferenciára esett.